

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kentaro FUJINO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: INNERLINER FOR PNEUMATIC TIRES AND PNEUMATIC TIRE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. _____ Date Filed _____

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2002-329149

MONTH/DAY/YEAR

November 13, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and

☐ (B) Application Serial No.(s) _____

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 3 日
Date of Application:

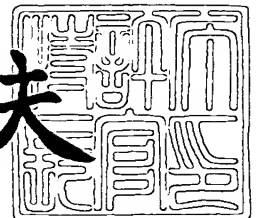
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 4 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 9 1 4 9]

出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s): 株式会社クラレ

2 0 0 3 年 9 月 1 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 4 6 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002426P01

【提出日】 平成14年11月13日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B60C 5/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂ
ストン 技術センター内

【氏名】 藤野 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 田井 伸二

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 池田 薫

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 渡邊 知行

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 磯山 晃太

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】**【識別番号】** 100075960**【弁理士】****【氏名又は名称】** 森 廣三郎**【選任した代理人】****【識別番号】** 100114535**【弁理士】****【氏名又は名称】** 森 寿夫**【選任した代理人】****【識別番号】** 100113181**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中務 茂樹**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006600**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ用インナーライナー及び空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン含有量 25～50 モル%のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) 100 重量部に対して、エポキシ化合物 (B) 1～50 重量部を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 2】 エチレンービニルアルコール共重合体 (A) のケン度が 90 % 以上である請求項 1 に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 3】 エポキシ化合物 (B) がグリシドールである請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 4】 変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層の 20℃、65 RH% における酸素透過量が $3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 5】 変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) が架橋されている請求項 1～4 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 6】 変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層の厚さが 50 μm 以下である請求項 1～5 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 7】 変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層に隣接して、エラストマーからなる補助層 (D) を具えた請求項 1～6 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 8】 変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層を、少なくとも 1 層以上の接着剤層を介してエラストマーからなる補助層 (D) に貼り合わせてなる請求項 1～7 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 9】 エラストマーからなる補助層 (D) の 20℃、65 RH% における酸素透過量が $3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

以下である請求項 7 または 8 に記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 10】 エラストマーからなる補助層 (D) にブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムを用いた請求項 7～9 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 11】 エラストマーからなる補助層 (D) にジエン系エラストマーを用いた請求項 7～10 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 12】 エラストマーからなる補助層 (D) の厚さが 50～1500 μm である請求項 7～11 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 13】 エラストマーからなる補助層 (D) の 300%モジュラスが 10MPa 以下である請求項 7～12 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナー。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれかに記載の空気入りタイヤ用インナーライナーを具えた空気入りタイヤ。

【請求項 15】 ビード部と、サイド部と、トレッド部と、カーカスと、ベルトを具えた請求項 14 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 16】 エラストマーからなる補助層 (D) が、各ベルト端からビード部までの領域で、少なくとも 30mm の半径方向幅に相当する該補助層 (D) の部分が、該補助層 (D) のベルト下部に対応する該補助層 (D) の部分より 0.2mm 以上厚いことを特徴とする請求項 15 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガスバリア性および耐屈曲性に優れた空気入りタイヤ用インナーライナーに関する。また本発明は、前記インナーライナーを用いた空気入りタイヤに関し、タイヤ重量を増加することなく、新品時および走行後の内圧保持性を改良する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、タイヤの内圧保持のために、空気バリア層としてのインナーライナーの主原料にブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどを使用している。しかしながら、これらを配合したゴム組成物では、その空気バリア性が低いために、インナーライナーの厚さが1mm前後必要であった。そのため、タイヤに占めるインナーライナーの重量は約5%となり、タイヤを重量低減し自動車燃費を向上するための障害となっている。

【0003】

一方、エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）はガスバリア性に優れていることが知られている。EVOHは、空気透過量がブチル系のインナーライナーゴム組成物の100分の1以下であるため、50 μ m以下の厚さでも、内圧保持性を大幅に向上することができる上、タイヤを重量低減することが可能である。ブチルゴムより空気透過性の小さな樹脂は数多く存在するが、空気透過性がブチル系のインナーライナーの10分の1程度の場合、100 μ mを越える厚さでないと、内圧保持性改良効果が小さく、100 μ mを越える厚さの場合、タイヤ重量低減の効果は少なく、またタイヤ屈曲時の変形からインナーライナーが破断、あるいはクラックが生じてしまいバリア性を保持することが困難となる。これに対しEVOHでは、50 μ m以下の厚さでの使用が可能となるため、タイヤの転動時の屈曲変形で破断、あるいはクラックが生じにくくなる。このことから空気入りタイヤの空気透過性を改良するために、EVOHをタイヤインナーライナーに用いることは有効であると言える。例えばEVOHからなるタイヤインナーライナーを有する空気入りタイヤとして、特開平6-40207号公報（特許文献1）に示されるような技術が開示されている。

【0004】

通常のEVOHをインナーライナーとして用いた場合は、内圧保持性改良効果は大きいが、弾性率が通常タイヤに用いられているゴムに比べ大幅に高いため、屈曲時の変形で破断、あるいはクラックが生じることがあった。このため、EVOHからなるインナーライナーを用いる場合、タイヤ使用前の内圧保持性は大き

く向上するものの、タイヤ転動時の屈曲変形を受けた使用後のタイヤでは、内圧保持性が使用前と比べて低下することがあった。この問題を解決するために、エチレン含有量 20～70 モル%、ケン化度 85% 以上のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) 60～99 重量% および疎水性可塑剤 (B) 1～40 重量% からなる樹脂組成物でなるタイヤ内面用インナーライナーが開示されている (特開 2002-52904 号公報: 特許文献 2)。

【0005】

【特許文献 1】

特開平 6-40207 号公報 (第 2 頁)

【特許文献 2】

特開 2002-52904 号公報 (第 2 頁)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら近年では、従来の EVOH からなるタイヤインナーライナーと比較して、ガスバリア性を保持したまま、より高度な耐屈曲性を有するインナーライナーが求められるようになっており、さらなる技術の改良が望まれていた。本発明の目的は、ガスバリア性、耐屈曲性のいずれにおいても優れた空気入りタイヤ用インナーライナーを提供しようとするものである。また本発明は、インナーライナー等の内圧保持技術を改良して、新品時および走行後の内圧保持性を大幅に向上した空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、エチレン含有量 25～50 モル% のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) 100 重量部に対して、エポキシ化合物 (B) 1～50 重量部を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層を含む空気入りタイヤ用インナーライナーによって解決される。

【0008】

好適な実施態様では、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) のケン度が 90% 以上である。

【0009】

好適な実施態様では、エポキシ化合物（B）がグリシドールである。

【0010】

好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層の20℃、65RH%における酸素透過量が $3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である。

【0011】

好適な実施態様では、空気入りタイヤ用インナーライナーは変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）が架橋されている。

【0012】

好適な実施態様では、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層の厚さが50μm以下である。

【0013】

好適な実施態様では、空気入りタイヤ用インナーライナーが、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層に隣接して、エラストマーからなる補助層（D）を具えている。

【0014】

好適な実施態様では、空気入りタイヤ用インナーライナーは、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層が、少なくとも1層以上の接着剤層を介してエラストマーからなる補助層（D）に貼り合わせられる。

【0015】

好適な実施態様では、エラストマーからなる補助層（D）の20℃、65RH%における酸素透過量が $3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である。

【0016】

好適な実施態様では、エラストマーからなる補助層（D）にブチルゴムまたはハロゲン化ブチルゴムが用いられる。

【0017】

好適な実施態様では、エラストマーからなる補助層（D）にジエン系エラスト

マーが用いられる。

【0018】

好適な実施態様では、エラストマーからなる補助層 (D) の厚さが 50 ~ 1500 μ m である。

【0019】

好適な実施態様では、エラストマーからなる補助層 (D) の 300%モジュラスが 10 MPa 以下である。

【0020】

また、前述した課題は、空気入りタイヤ用インナーライナーを具えた空気入りタイヤによって解決される。

【0021】

好適な実施態様では、空気入りタイヤはビード部と、サイド部と、トレッド部と、カーカスと、ベルトを具える。

【0022】

好適な実施態様では、エラストマーからなる補助層 (D) が、各ベルト端からビード部までの領域で、少なくとも 30 mm の半径方向幅に相当する該補助層 (D) の部分が、該補助層 (D) のベルト下部に対応する該補助層 (D) の部分より 0.2 mm 以上厚い状態である。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) にエポキシ化合物 (B) を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層を含む。本発明におけるエポキシ化合物 (B) を用いた変性により、エチレンービニルアルコール共重合体の弾性率を大幅に下げることができ、屈曲時の破断性、クラックの発生度合いを改良することができる。

【0024】

本発明に用いられるエチレンービニルアルコール共重合体 (A) としては、エチレン含有量は 25 ~ 50 モル%であることが必要である。良好な耐屈曲性及び

耐疲労性を得る観点からは、エチレン含有量の下限はより好適には30モル%以上であり、さらに好適には35モル%以上である。また、ガスバリア性の観点からは、エチレン含有量の上限はより好適には48モル%以下であり、さらに好適には45モル%以下である。エチレン含有量が25モル%未満の場合は耐屈曲性及び耐疲労性が悪化する虞がある上、溶融成形性が悪化する虞がある。また、50モル%を超えるとガスバリア性が不足する虞がある。

【0025】

さらに、本発明に用いられるエチレンービニルアルコール共重合体(A)のケン化度は好ましくは90%以上である。ケン化度は、より好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは98%以上であり、最適には99%以上である。ケン化度が90%未満では、ガスバリア性および空気入りタイヤ用インナーライナー成形時の熱安定性が不十分となる虞がある。

【0026】

本発明に用いられるエチレンービニルアルコール共重合体(A)の好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下)は0.1~30g/10分であり、より好適には0.3~25g/10分である。但し、エチレンービニルアルコール共重合体(A)の融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。

【0027】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、エチレンービニルアルコール共重合体(A)100重量部に対して、エポキシ化合物(B)1~50重量部を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる。より好適には、(A)および(B)の混合比は、(A)100重量部に対して(B)2~40重量部であり、さらに好適には(A)100重量部に対して(B)5~35重量部である。

【0028】

エチレンービニルアルコール共重合体(A)とエポキシ化合物(B)とを反応

させて変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) を製造する方法は特に限定されないが、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) とエポキシ化合物 (B) とを溶液中で反応させる製造法が好適な方法として挙げられる。

【0029】

溶液反応による製造法では、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) の溶液に酸触媒あるいはアルカリ触媒存在下でエポキシ化合物 (B) を反応させることによって変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) が得られる。反応溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN-メチルピロリドン等のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) の良溶媒である極性非プロトン性溶媒が好ましい。反応触媒としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸および3-弗化ホウ素等の酸触媒や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメトキサイド等のアルカリ触媒が挙げられる。これらの内、酸触媒を用いることが好ましい。触媒量としては、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) 100重量部に対し、0.0001~10重量部程度が適当である。また、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) およびエポキシ化合物 (B) を反応溶媒に溶解させ、加熱処理を行うことによって変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) を製造することができる。

【0030】

本発明に用いられるエポキシ化合物 (B) は特に制限はされないが、一価エポキシ化合物であることが好ましい。二価以上のエポキシ化合物である場合、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) との架橋反応が生じゲル、ブツ等の発生により空気入りタイヤ用インナーライナーの品質を低下する虞がある。変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の製造の容易性、ガスバリア性、耐屈曲性および耐疲労性の観点から、好ましい一価エポキシ化合物としてグリシドールが挙げられる。

【0031】

本発明に用いられる変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) のメルトフローレート (MFR) (190℃、2160g荷重下) は特に制限はされない

が、良好なガスバリア性、耐屈曲性および耐疲労を得る観点からは、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) のメルトフローレート (MFR) が 0.1 ~ 30 g/10 分であることが好ましく、0.3 ~ 25 g/10 分であることがより好ましく、0.5 ~ 20 g/10 分であることがさらに好ましい。但し、変性 EVOH の融点が 190℃ 付近あるいは 190℃ を超えるものは 2160 g 荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFR の対数を縦軸にプロットし、190℃ に外挿した値で表す。

【0032】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーにおける変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層は 20℃、65 RH% における酸素透過量が $3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることがより好ましく、 $5.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることがさらに好ましい。

【0033】

本発明に用いられる変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) は、空気入りタイヤ用インナーライナーとして用いるために溶融成形によりフィルム、シート等に成形される。また、フィルム、シート等の溶融成形法としては押出成形等が挙げられる。押出成形の方法は特に限定されず、Tダイ法、インフレーション法が挙げられる。溶融温度は該共重合体の融点等により異なるが 150 ~ 270℃ 程度が好ましい。

【0034】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) が架橋されていることが好ましい。変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) が架橋されていない場合、空気入りタイヤを製造する加硫工程において変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層が著しく変形してしまい均一な層を保持できなくなり、インナーライナーのガスバリア性、耐屈曲性、耐疲労性を悪化する虞が生じる。

【0035】

変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）に架橋構造を形成させる方法に関しては特に限定されないが、好ましい方法としてエネルギー線を照射する方法が挙げられる。エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、 α 線、 γ 線等の電離放射線が挙げられ、好ましくは電子線が挙げられる。

【0036】

電子線の照射方法に関しては、押出成形によるフィルム、シート加工の後、電子線照射装置に成形体を導入し、電子線を照射する方法が挙げられる。電子線の線量に関しては特に限定されないが、好ましくは10～60Mradの範囲内である。照射する電子線量が10Mradより低いと、架橋が進み難くなる。一方、照射する電子線量が60Mradを越えると成形体の劣化が進行しやすくなる。より好適には電子線量の範囲は20～50Mradである。

【0037】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、単層の成形物として空気入りタイヤに供せられる以外に、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層を少なくとも1層含む多層構造体として空気入りタイヤに供せられることができる。また、本発明では空気入りタイヤ用インナーライナーが、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層に隣接して、エラストマーからなる補助層（D）を具えていることが好ましい。

【0038】

また、本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなる層が、少なくとも1層以上の接着剤層を介してエラストマーからなる補助層（D）に貼り合わせられることができる。

【0039】

エチレンービニルアルコール共重合体は—OH基を有するため、比較的ゴムとの接着を確保するのが容易である。例えば、塩化ゴム・イソシアネート系の接着剤を接着層に用いれば、タイヤに使用されているゴム組成物との接着が確保できる。

【0040】

該多層構造体の層構成としては、本発明の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層を C、エラストマーからなる補助層 (D) を D、接着層を A d で表すと、C/D、D/C/D、C/A d/D、D/A d/C/A d/D 等が挙げられるが、これに限定されない。それぞれの層は単層であってもよいし、場合によっては多層であってもよい。また、用いられる変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C)、エラストマーおよび接着層は一種類であってもよいし、場合によっては多種類であってもよい。

【0041】

上記に示す多層構造体を製造する方法は特に限定されない。例えば、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる成形物 (フィルム、シート等) にエラストマーおよび接着層を溶融押出する方法、逆にエラストマーの基材に変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) および接着層を溶融押出する方法、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) とエラストマー (D) (および必要に応じて接着層) とを共押出成形する方法、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) より得られた成形物とエラストマーのフィルム、シートとを接着層を用いてラミネートする方法、更にはタイヤ成型時にドラム上で、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) より得られた成形物とエラストマー (D) (および必要に応じて接着層) を貼り合わせる方法等が挙げられる。

【0042】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーでは、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層の厚さが $50\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。 $50\ \mu\text{m}$ を越える場合、現在用いられているブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムなどを使用したインナーライナーに対して重量低減のメリットが小さくなる。さらに、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層の耐屈曲性、耐疲労性が低下し、タイヤ転動時の屈曲変形により破断・亀裂が生じやすく、また、亀裂が伸展しやすくなるため、タイヤ使用後の内圧保持性が使用前と比べて低下することがあった。一方、空気入りタイヤ用インナーライナーのガスバリア性の観点から $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。ガスバリア性、耐屈曲性、および耐疲労性の観点から変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からな

る層の厚さは $1 \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0043】

上記したように変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層では、 $50 \mu\text{m}$ 以下での使用により耐屈曲性、耐疲労性が向上しタイヤの転動時の屈曲変形で破断およびクラックが生じにくくなる。また、たとえ破断しても変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層がエラストマーからなる補助層 (D) との接着性が良好であるため剥離しにくく、亀裂が伸展しにくいいため大きな破断およびクラックが生じない。また、生じた場合においても変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層に生じた破断およびクラック部分のガスバリア性を補助層 (D) が補うため、タイヤ使用後においても良好な内圧保持が可能となる。

【0044】

すなわち、厚さが $50 \mu\text{m}$ 以下の変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層であっても、ピンホール・クラック等ができることがあるが、そのような場合、フィルム層とその外側に位置するプライ層の間に、エラストマーからなる補助層を配置することにより、クラックの成長を抑制することができる。また、クラック発生しても、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層は補助層 (D) の表面にしっかり接着されているので、表面はフィルムでほとんど覆われており、補助層 (D) に空気透過性の低いエラストマー (ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム) を用いることでクラック部からの空気のもれを抑制できる。

【0045】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーのエラストマーからなる補助層 (D) は、 20°C 、 $65\text{RH}\%$ における酸素透過量が $3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることが、インナーライナーのガスバリア性の観点から好ましい。より好ましくは $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である。

【0046】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーの補助層として積層されるエラス

トマー (D) としては、ブチルゴム、ジエン系エラストマー等が好適なものとして例示される。前記ジエン系エラストマーとしては、天然ゴム、ブタジエンゴムなどが好適なものとして例示される。ガスバリア性の観点からは、エラストマー (D) としてブチルゴムを用いることが好ましく、ハロゲン化ブチルゴムを用いることがより好ましい。また、エラストマー (D) からなる補助層にクラックが発生した後の、前記クラックの発生を抑制する観点からは、エラストマー (D) として、ブチルゴムおよびジエン系エラストマーからなる組成物を用いることが好ましい。エラストマー (D) としてかかる組成物を用いることにより、エラストマー (D) からなる補助層に微小なクラックが発生した場合においても、走行後の空気入りタイヤの内圧保持性を高く保つことができる。

【0047】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーでは、エラストマーからなる補助層 (D) の厚さが $50 \sim 1500 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。エラストマーからなる補助層 (D) の厚さが $50 \mu\text{m}$ 未満の場合、インナーライナーの耐屈曲性、耐疲労性が低下し、タイヤ転動時の屈曲変形により破断・亀裂が生じやすく、また、亀裂が伸展しやすくなるため、タイヤ使用後の内圧保持性が使用前に対比し大きく低下してしまう虞がある。更にベルト下部の補助ゴム層の厚みを $50 \mu\text{m}$ 未満にすることは、タイヤの製造上困難である。

【0048】

一方、エラストマーからなる補助層 (D) の厚さが $1500 \mu\text{m}$ を越える場合、現在用いられている空気入りタイヤに対して重量低減のメリットが小さくなる。インナーライナーのガスバリア性、耐屈曲性、耐疲労性、および空気入りタイヤの重量低減の観点からエラストマーからなる補助層 (D) の厚さは $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $300 \sim 800 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0049】

また、上記した破断、亀裂、およびクラックが発生するのは、主に屈曲による変形の大きいサイド部である。そのため、サイド部のみ補助層を厚くすることで、走行後内圧保持性とタイヤ重量軽減を両立することも可能である。

【0050】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーでは、クラックの発生・成長の抑制のために、エラストマーからなる補助層 (D) の 300%モジュラスを 10 MPa 以下にすることが好ましい。300%モジュラスが 10 MPa を越える場合、インナーライナーの耐屈曲性、耐疲労性が低下する。エラストマーからなる補助層 (D) の 300%モジュラスは 8 MPa 以下がより好ましく、7 MPa 以下が更に好ましい。

【0051】

本発明の空気入りタイヤは、上述した変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層を含むインナーライナーを用いて供せられる。

【0052】

また、本発明の空気入りタイヤは、空気入りタイヤはビード部と、サイド部と、トレッド部と、カーカスと、ベルトを具えていることが好ましい。

【0053】

本発明の空気入りタイヤは、エラストマーからなる補助層 (D) が、各ベルト端からビード部までの領域で、少なくとも 30 mm の半径方向幅に相当する該補助層 (D) の部分が、該補助層 (D) のベルト下部に対応する該補助層 (D) の部分より 0.2 mm 以上厚いことが好ましい。

【0054】

【実施例】

以下、実施例にて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例によって本発明は何ら限定されるものではない。

【0055】

＜エチレンービニルアルコール共重合体 (A) の特性値の測定＞

(1) エチレンービニルアルコール共重合体 (A) のエチレン含有量およびケン化度：

重水素化ジメチルスルホキシドを溶媒とした ^1H -NMR (核磁気共鳴) 測定 (日本電子社製「JNM-GX-500 型」を使用) により得られたスペクトルから算出した。

【0056】

(2) エチレンービニルアルコール共重合体 (A) のメルトフローレート:

試料とするエチレンービニルアルコール共重合体 (A) を、メルトインデクサー L 244 (宝工業株式会社製) の内径 9.55 mm、長さ 162 mm のシリンダーに充填し、190℃で熔融した後、重さ 2160 g、直径 9.48 mm のプランジャーを使用して均等に荷重をかけた。シリンダーの中央に設けた径 2.1 mm のオリフィスより単位時間あたりに押出される樹脂量 (g/10 分) を測定し、これをメルトフローレートとした。但し、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) の融点が 190℃付近あるいは 190℃を超えるものは 2160 g 荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFR の対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。

【0057】

<変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の合成>

合成例 1

攪拌機および窒素導入管付き反応槽に、エチレン含量 44 モル%、ケン化度 99.9% のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) (MFR: 5.5 g/10 分 (190℃、2160 g 荷重下)) 2 重量部および N-メチル-2-ピロリドン 8 重量部を仕込み、繰り返し減圧および窒素導入により、窒素置換を十分に行った後、120℃で、2 時間加熱攪拌することにより、エチレンービニルアルコール共重合体 (A) を完全に溶解させた。これにエポキシ化合物 (B) としてグリシドール 0.4 重量部を添加後、160℃で 4 時間加熱した。加熱終了後、蒸留水 100 重量部に析出させ、多量の蒸留水で十分に N-メチル-2-ピロリドンおよび未反応のグリシドールを洗浄し、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) を得た。さらに、得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) を粉碎機で粒子径 2 mm 程度に細かくした後、再度多量の蒸留水で十分に洗浄した。洗浄後の粒子を 8 時間室温で真空乾燥した後、2 軸押出機を用いて 200℃で熔融し、ペレット化した。

【0058】

合成例 2

攪拌機および窒素導入管付き反応槽に、エチレン含量 44 モル%、ケン化度 9

9. 9%のエチレンービニルアルコール共重合体(A) (MFR: 5.5 g/10分(190℃、2160g荷重下)) 2重量部およびN-メチル-2-ピロリドン8重量部を仕込み、繰り返し減圧および窒素導入により、窒素置換を十分に行った後、120℃で、2時間加熱攪拌することにより、エチレンービニルアルコール共重合体(A)を完全に溶解させた。これにエポキシ化合物(B)としてグリシドール0.3重量部を添加後、160℃で4時間加熱した。加熱終了後、蒸留水100重量部に析出させ、多量の蒸留水で十分にN-メチル-2-ピロリドンおよび未反応のグリシドールを洗浄し、変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)を得た。さらに、得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)を粉碎機で粒子径2mm程度に細かくした後、再度多量の蒸留水で十分に洗浄した。洗浄後の粒子を8時間室温で真空乾燥した後、2軸押出機を用いて200℃で熔融し、ペレット化した。

【0059】

<変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)からなる層の作製>

フィルム1

合成例1で得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体(C)のペレットを用いて、40φ押出機(プラスチック工学研究所製PLABOR GT-40-A)とTダイからなる製膜機を用いて、下記押出条件で製膜し、厚み20μmの単層フィルムを得た。

形式: 単軸押出機(ノンベントタイプ)

L/D: 24

口径: 40mmφ

スクリー: 一条フルフライトタイプ、表面窒化鋼

スクリー回転数: 40rpm

ダイス: 550mm幅コートハンガーダイ

リップ間隙: 0.3mm

シリンダー、ダイ温度設定: C1/C2/C3/アダプター/ダイ

=180/200/210/210/210(℃)

【0060】

フィルム 2

合成例 2 で得られた変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) のペレットを用いた以外は、フィルム 1 と同様にして、厚み $20\ \mu\text{m}$ の単層フィルムを得た。

【0061】

フィルム 3

ガスバリア材として、未変性のエチレン含有量 44 モル%、ケン化度 99.9 %、 $\text{MFR} = 5.5\ \text{g}/10\text{分}$ (190°C 、 $2160\ \text{g}$ 荷重下) のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) を変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) の代わりに用いた以外は、フィルム 1 と同様にして、厚み $20\ \mu\text{m}$ の単層フィルムを得た。

【0062】

＜変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層の評価＞

上記作成したフィルム 1～3 を、以下に示す方法に従って、酸素透過量の評価、並びに耐屈曲性の評価を行った。

【0063】

フィルムの酸素透過量の測定：

上記作製した単層フィルムを、 $20^\circ\text{C}-65\%\ \text{RH}$ で 5 日間調湿した。上記の調湿済みの 2 枚のサンプルを使用して、モダンコントロール社製 MOC CON OX-TRAN 2/20 型を用い、 $20^\circ\text{C}-65\%\ \text{RH}$ 条件下で J I S K 7 1 2 6 (等圧法) に記載の方法に準じて、酸素透過量を測定し、その平均値を求めた。

【0064】

耐屈曲性の評価：

$21\ \text{cm} \times 30\ \text{cm}$ にカットされた、上記作製した単層フィルムを 50 枚作製し、それぞれのフィルムを $20^\circ\text{C}-65\%\ \text{RH}$ で 5 日間調湿した後、A S T M F 392-74 に準じて、理学工業 (株) 製ゲルボフレックステスターを使用し、屈曲回数 50 回、75 回、100 回、125 回、150 回、175 回、200 回、225 回、250 回、300 回、400 回、500 回、600 回、700

回、800回、1000回、1500回屈曲させた後、ピンホール数を測定した。それぞれの屈曲回数において、測定を5回行い、その平均値をピンホール個数とした。屈曲回数(P)を横軸に、ピンホール数(N)を縦軸に取り、上記測定結果をプロットし、ピンホール数が1個の時の屈曲回数(N_{p1})を外挿により求め、有効数字2桁とした。

【0065】

フィルム1の酸素透過量は $3.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、優れたガスバリア性を示した。また、フィルム1の耐屈曲性について、上記方法に従って評価を行ったところ、N_{p1}は500回であり、極めて優れた耐屈曲性を示した。

【0066】

フィルム2の酸素透過量は $1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、優れたガスバリア性を示した。また、フィルム2の耐屈曲性について、上記方法に従って評価を行ったところ、N_{p1}は100回であり、極めて優れた耐屈曲性を示した。

【0067】

フィルム3の酸素透過量は $4.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ であり、優れたガスバリア性を示した。また、フィルム3の耐屈曲性について、上記方法に従って評価を行ったところ、N_{p1}は47回であった。

【0068】

<ゴム組成物の配合、並びにゴムインナーライナーおよび補助層の作製>

下記の配合量に従い、ゴム組成物を作製し、145℃×40分加硫した後、JIS K6301に準じた方法で300%モジュラスを測定した。また、酸素透過量を、フィルムの酸素透過量の測定と同手法で測定した。

【0069】

ゴム組成物1 (配合単位: 重量部)

天然ゴム:	30
Br-IIR(JSR(株)製 Bromobutyl 2244):	70
GPFカーボンブラック(旭カーボン(株)製 #55):	60

SUNPAR2280(日本サン石油(株)製)：	7
ステアリン酸(旭電化工業(株)製)：	1
NOCCELER DM(大内新興化学工業(株)製)：	1.3
酸化亜鉛(白水化学工業(株)製)：	3
硫黄(軽井沢精錬所製)：	0.5
3 0 0 %モジュラス：	6.5Mpa
酸素透過量：	$6.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

【 0 0 7 0 】

ゴム組成物 2 (配合単位：重量部)

Br-IIR(JSR(株)製 Bromobutyl 2244)：	100
GPFカーボンブラック(旭カーボン(株)製 #55)：	60
SUNPAR2280(日本サン石油(株)製)：	7
ステアリン酸(旭電化工業(株)製)：	1
NOCCELER DM(大内新興化学工業(株)製)：	1.3
酸化亜鉛(白水化学工業(株)製)：	3
硫黄(軽井沢精錬所製)：	0.5
3 0 0 %モジュラス：	6.0Mpa
酸素透過量：	$3.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

【 0 0 7 1 】

<評価用タイヤの作製および評価>

実施例 1

日新ハイボルテージ株式会社製電子線照射装置「生産用キュアトロン E B C 2 0 0 - 1 0 0」を使用して、フィルム 1 に、加速電圧 2 0 0 k V、照射エネルギー 3 0 M r a d の条件にて電子線照射し架橋処理を施し、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層として使用した。得られた架橋フィルムの片面に、接着層として東洋化学研究所製 メタロック R 3 0 M を塗布し、ゴム組成物 1 を使用した厚み 5 0 0 μ m の補助層と張合わせることにより、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) および補助層からなるインナーライナーを作製した。得られたインナーライナーを用い、常法により乗用車用空気入りタイ

ヤ(195/65R15)を作製した。作製したタイヤの断面概略図を図1に示す。

【0072】

上記作製のタイヤについて、空気圧140kPaで80km/hの速度に相当する回転数のドラム上に荷重6kNで押し付けて、10,000km走行を実施した。未走行タイヤと、上記条件で走行したタイヤを用い、内圧保持性を下記条件で評価した。内圧保持性は、試験タイヤを6JJ×15のリムに装着した後、内圧を240kPa充填、3ヶ月後の内圧を測定することで評価し、下式にて指数化した。

$$\text{内圧保持性} = ((240 - b) / (240 - a)) \times 100$$

なお、式中、aおよびbは、

a：ドラム走行後の対象タイヤの3ヶ月後内圧

b：下記比較例1記載の未走行タイヤ（通常のゴムインナーライナーを用いた空気入りタイヤ）の3ヶ月後内圧

を表す。

また、上記したドラム走行後のタイヤのインナーライナー外観を目視観察して、亀裂の有無を評価した。評価結果を表1に示す。

【0073】

実施例2

ゴム組成物1を使用した補助層の厚みを1000μmに変更した以外は、実施例1と同様にして、インナーライナーおよび乗用車用空気入りタイヤを作製し、内圧保持性およびドラム走行後のタイヤのインナーライナー外観の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0074】

実施例3

フィルム1の代わりにフィルム2を使用した以外は、実施例1と同様にして、インナーライナーおよび乗用車用空気入りタイヤを作製し、内圧保持性およびドラム走行後のタイヤのインナーライナー外観の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0075】

実施例 4

日新ハイボルテージ株式会社製電子線照射装置「生産用キュアトロン EBC 200-100」を使用して、フィルム 1 に、加速電圧 200 kV、照射エネルギー 30 Mrad の条件にて電子線照射し架橋処理を施し、変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層として使用した。得られた架橋フィルムの片面に、接着層として東洋化学研究所製 メタロック R30M を塗布した後に、ゴム組成物からなる補助層を積層せずに、インナーライナーとしてそのまま用い、常法により乗用車用空気入りタイヤ (195/65R15) を作製した。得られたタイヤを用い、実施例 1 と同様にして、内圧保持性およびドラム走行後のタイヤのインナーライナー外観の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0076】

比較例 1

通常のゴムインナーライナーとして用いられるゴム組成物 2 を使用した厚み 1500 μ m のインナーライナーを用い、上記と同様に、常法により変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる層を有しない乗用車用空気入りタイヤ (195/65R15) を作製した。また、得られたタイヤを用い、実施例 1 と同様にして、内圧保持性およびドラム走行後のタイヤのインナーライナー外観の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0077】

比較例 2

フィルム 3 に、加速電圧 200 kV、照射エネルギー 30 Mrad の条件にて電子線照射し架橋処理を施し、未変性のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) からなる層として使用した。得られた架橋フィルムの片面に、接着層として東洋化学研究所製 メタロック R30M を塗布した後に、ゴム組成物からなる補助層を積層せずに、インナーライナーとしてそのまま用い、常法により乗用車用空気入りタイヤ (195/65R15) を作製した。得られたタイヤを用い、実施例 1 と同様にして、内圧保持性およびドラム走行後のタイヤのインナーライナー外観の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0078】

表1の結果から、実施例1～3記載の変性エチレンービニルアルコール共重合体（C）からなるインナーライナーを用いた空気入りタイヤは、比較例1記載の通常のゴムインナーライナーを用いた空気入りタイヤに比べて、走行前だけでなく、10,000kmドラム走行後においても優れた内圧保持性を有していることが分かる。また、ドラム走行後のタイヤのインナーライナー外観の評価においても、亀裂が生じておらず、良好な耐疲労性を有することが分かる。一方、比較例2に記載した、未変性のエチレンービニルアルコール共重合体（A）からなるインナーライナーを用いた空気入りタイヤでは、走行前の内圧保持性は良好であるものの、ドラム走行によりインナーライナーに亀裂が入り、極端に内圧保持性が低下することが分かる。

【0079】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
フィルム種	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 2	フィルム 1	—	フィルム 3
補助層(ゴム組成物 1)厚さ	500	1000	500	—	—	—
内圧保持性 (指数)	950	1086	950	844	100	1267
	950	1086	844	691	100	292
走行後外観	亀裂なし	亀裂なし	亀裂なし	亀裂なし	亀裂なし	亀裂あり

【0080】

【発明の効果】

本発明の空気入りタイヤ用インナーライナーは、ガスバリア性および耐屈曲性に優れている。また、前記インナーライナーを用いた空気入りタイヤは、タイヤ重量を増加することなく、新品時および走行後の内圧保持性を大幅に向上することができる。

【 0 0 8 1 】

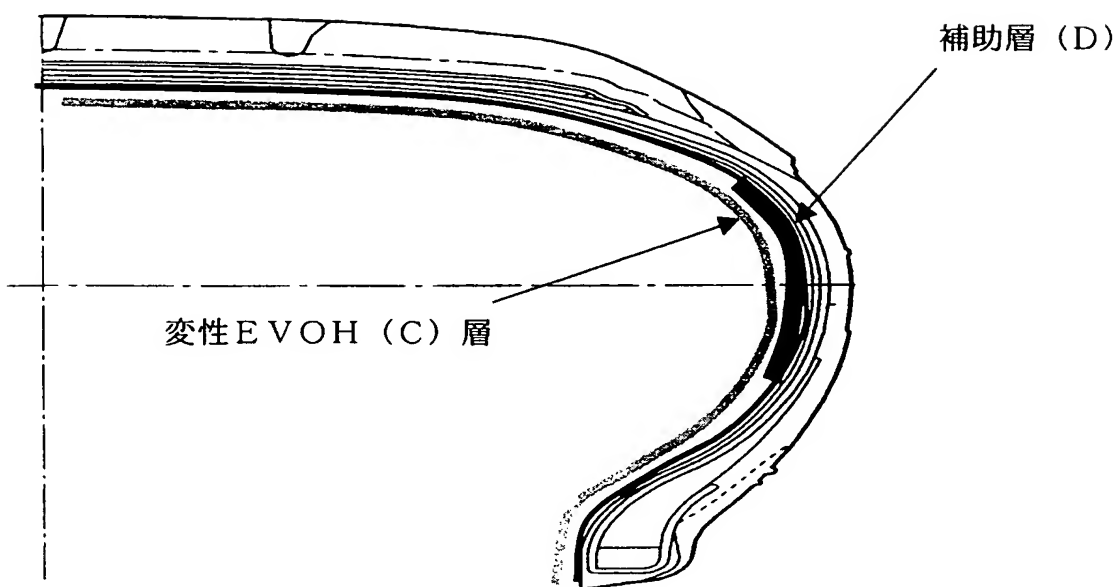
【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で得られたタイヤの断面概略図である。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリア性および耐屈曲性に優れた空気入りタイヤ用インナーライナーを提供すること。

【解決手段】 エチレン含有量 2 5 ～ 5 0 モル%のエチレンービニルアルコール共重合体 (A) 1 0 0 重量部に対して、エポキシ化合物 (B) 1 ～ 5 0 重量部を反応させて得られる変性エチレンービニルアルコール共重合体 (C) からなる空気入りタイヤ用インナーライナーとする。該インナーライナーを用いた空気入りタイヤは、タイヤ重量を増加することなく、新品時および走行後の内圧保持性を大幅に向上することができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ